

⑬日本国特許庁(JP)

⑭特許出願公開

⑯公開特許公報 (A)

昭54-50194

①Int. Cl.² 識別記号 ②日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和54年(1979)4月19日
 A 61 F 1/24 94 H 0 7169-4C
 A 61 K 6/08 94 H 3 6335-4C 発明の数 4
 C 04 B 35/00 20(3) C 1 6575-4G 審査請求 未請求
 C 23 D 5/10 20(3) E 0 7141-4K
 94 C 41 (全 4 頁)

④高強度生体用部材とその製造方法

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

日本特殊陶業株式会社内

⑤特 願 昭52-115720

⑥出 願 人 日本特殊陶業株式会社

⑦出 願 昭52(1977)9月27日

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

⑧発 明 者 西尾信二

明 細 書

1. 発明の名称

高強度生体用部材とその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 磷酸カルシウム焼結体による表面層と該表面層におおわれる、該焼結体よりも機械強度が大きい高強度材料基体とよりなる高強度生体用部材。
- (2) 前記磷酸カルシウム焼結体による表面層が多孔質層である特許請求の範囲第1項記載の高強度生体用部材。
- (3) 前記高強度材料基体がフオルスセライトである特許請求の範囲第1項または第2項記載の高強度生体用部材。
- (4) 前記磷酸カルシウム焼結体が中空体であり前記高強度材料基体は中空体に嵌合し接着剤によつて接着一体化された特許請求の範囲第1項または第2項記載の高強度生体用部材。
- (5) 磷酸カルシウム焼結体よりも強度の大きい高強度材料基体の表面に磷酸カルシウムまたは

は焼成により磷酸カルシウムを生成する材料の粉末を懸濁または溶解した泥漿を塗漬。乾燥および／または吹き付けにより接着し乾燥し焼成することを特徴とした、表面に磷酸カルシウムの表面層を形成した高強度生体用部材の製造法。

- (6) 前記磷酸カルシウム泥漿に焼成により焼失する有機物を懸濁することを特徴とした特許請求範囲第1項記載の表面に磷酸カルシウムの表面層を形成した高強度生体用部材の製造法。
- (7) 磷酸カルシウム焼結体よりも強度の大きい高強度材料基体の表面に磷酸カルシウム粉末をブラズマまたは火炎噴射をもつて吹き付けることを特徴とした、表面に磷酸カルシウムの表面層を形成した高強度生体用部材の製造法。
- (8) 磷酸カルシウム焼結体よりも強度の大きい高強度材料基体の表面に熱膨張係数が高強度材料基体と磷酸カルシウム焼結体との中間にあ

(1)

-445-

(2)

る中間層を設け、その表面に磷酸カルシウム表面層を設けた高強度生体用部材。

3 発明の詳細な説明

本発明は歯科用骨内インプラント或いは整形外科用骨内インプラントに用いるセラミックス製インプラント部材に関する。

従来このようなインプラント部材にはアルミナ、シリカ、サファイア等のアルミナセラミックスや、磷酸カルシウム系結晶化ガラス材料が用いられてきた。然し、アルミナセラミックスは機械強度が大きいけれども、生体の筋肉や骨材とのなじみが悪く、一方磷酸カルシウム系結晶化ガラス材料は生体の骨と成分がよく似ているため、性質が類似し生体とのなじみは良好であるが機械強度については一般の向上が望まれていた。

本発明はこれを改良するためになされたもので、磷酸カルシウム焼結体による表面層と該表面層におおわれる、該焼結体よりも機械強度の大きい高強度材料基体とよりなる生体インプラ

(3)

ントとなり、或いは焼付温度をやや低くしても多孔質となる。この表面層が多孔質であることは基体との熱膨脹係数の差による内部応力を緩和し、またインプラント材料として生体とのなじみを改善する効果を有する。別の製法の1つは上記磷酸カルシウム粉末をプラズマまたは酸素アセチレン炎等を用い焼射により上記高強度材料基体の表面に被覆することもできる。この場合被覆層を多孔質にすることは、高強度材料基体と焼射ノズルの距離を調節することにより自由に調節することができる。更に別の製法の1つは上記磷酸カルシウムの粉末にて所望の骨材の形状をもつ中空の骨材を製作し、中空部分にこれと嵌合する形状の高強度材料基体をエポキシ樹脂等の接着剤を塗つて挿入し接着面形成する方法で、この場合は熱膨脹係数の違いによる内部応力の問題は解消される。

更に別の方法の1つは高強度材料原料粉末と磷酸カルシウム粉末につき、その微細度および溶剤を調整することにより、その両粉末の物

(4)

特開昭54-50194(2)

ント用部材で、両者は磷酸カルシウムでおおわれているため、生体とのなじみがよく、内部はそれよりも機械強度の大きい金属材料、炭化物、炭化物、炭化物および/または固化物よりなる内部基体を設けることにより、理想的な強度をもつた生体用部材を提供するものである。

次にその製法を述べれば、その1つは磷酸、炭酸カルシウムおよび二水素磷酸カルシウムなどを加熱によつて磷酸カルシウムを生成する材料を原料としてよく混合し、半熔融となる温度に焼成することによりセルペンとし、これを粉砕して磷酸カルシウムの粉末を得る。この中には結晶質磷酸カルシウムとガラスが共存している。これを周知のバインダーを加えた水に懸濁して泥漿となし、前記高強度材料基体の所望の形状よりも僅かに小さく仕上げられた骨材を浸し、乾燥後焼成することにより表面に0.1mm前後の磷酸カルシウムの被覆を設けることができる。また磷酸カルシウムセルペンに焼成中、蒸発または焼失する有機物粉末を混入すれば多孔質炭

(5)

酸収縮率を等しくし、プレスまたは泥漿焼成等適宜選んだ成形方法により、中心に高強度材料基体外周に磷酸カルシウム材料を配置する如く成形し焼成してもよい。この場合粉末の粒度と溶剤を調整することにより、外周の磷酸カルシウム層が多孔質となる如く設計すれば、生体とのなじみは更に向上されるが、この理由は表面が多孔質であると筋肉との接触面積を増し、表面の気孔を通して血管や筋肉がよく通じり込むためである。それと同時に高強度材料基体との熱膨脹係数の差による内部応力も緩和される。

尚、磷酸カルシウムと高強度材料基体との熱膨脹係数が異なる場合、熱膨脹係数が中間である別の層を設けることにより、内部応力を緩和することもできる。

また、磷酸カルシウムと高強度材料基体との化学的親和性が乏しいことにより接着力が弱い時には、その双方に親和性の高い別の材料による中間層を設けることにより接着力が改善される。

(6)

特開 昭54-50194(3)

また、磷酸カルシウム粉末はセルペンとして用いてもよいし、その原料粉末を未完成の状態で用いてもよく、また磷酸カルシウムの表面層はガラス質でも結晶質でもよく、炭酸塩ガラス質を結晶化するための熱処理を行なつてもよい。以下実施例により更に具体的に説明する。

実施例 1

CaCO_3 20g と P_2O_5 14g を混合し 1500℃ に 2 時間焼成をして半融状態とし磷酸カルシウムのガラスと結晶の混合物を生成した。この場合の Ca/P の原子比は約 1 である。これをトロンメルにて 5μ 以下の粒子が 90% となる細く粉砕した。これをメチルセルロース / 5 を溶解した水に入れ攪拌して磷酸カルシウムの泥漿とした。次にステンレススチール、アルミニウム合金、アルミナ磁器、マグネシヤ磁器およびフォルムスライト磁器でそれぞれ製作した 4×4×35mm の寸法の高強度材料基体を前記磷酸カルシウムの泥漿に浸漬し乾燥し焼成して表面に磷酸カルシウムを被覆した高強度部材を製作した。

(7)

前する平均粒径 5μ の炭素粉末を添加混合した後、その他の工程は実施例 1 と全く同様にして内部に高強度材料基体を持ち、その表面に磷酸カルシウム焼結体の表面層をもつ部材を得た。この表面層は実施例 1 のものと異なり、多孔質であるがこれは本実施例に於いて泥漿に添加した炭素粉末が焼成により、酸化消失しその跡に気孔を残したためである。そしてその効果は、高強度材料基体と表面層との間の熱膨張係数の違いによる内部応力を緩和し、割れを防ぎ、また一方表面積の増加と凹凸化により血管や筋肉のまつわりを良くし接着力を向上する。機械強度は実施例 1 と同等で例れも、全体を磷酸カルシウムで製作した比較例 6 に比し格段に高い抗折力を示した。

実施例 2

実施例 1 で用いた磷酸カルシウム粉末を同じく実施例 1 で使用した高強度材料基体に炭素-アセチレン炭により火炎焼結を行ない、表面に磷酸カルシウム層を設けた後熱処理により結晶

(8)

また比較のため表面も中心部も同じ磷酸カルシウムの骨材を製作し、その外観状態および強度を比較観察測定したところ第 1 表の如くをつた。

第 1 表

試料番号	内部基体	表面層	割れ	+ 裂	抗折力 (kg/cm ²)	備考
1	ステンレススチール	磷酸カルシウム	なし	なし	炭素せず	本発明品
2	アルミニウム合金	?	?	?	?	?
3	アルミナ磁器	?	?	?	23	?
4	マグネシヤ磁器	?	?	?	16	?
5	フォルムスライト磁器	?	?	?	14	?
6	磷酸カルシウム	なし	なし	なし	?	比較例

第 1 表の如く本発明品は表面磷酸カルシウムで覆われ生体とのなじみ良く、機械強度については全体を磷酸カルシウム焼結体にて製作した比較例 6 に比較して格段に高い抗折力を示した。

実施例 3

実施例 1 に用いた磷酸カルシウム泥漿にその固形分（磷酸カルシウム分）の 1/5 重量比に相

(9)

化度を高めた。これらの表面は磷酸カルシウム層の割れも + 裂もなくこれらの抗折力も第 1 表とほぼ同等の抗折力を示し本発明品は全体を磷酸カルシウムにて製作した比較品に比し次ぎな機械的強度を示した。

実施例 4

実施例 1 で用いた高強度材料基体と同じ形状に炭化珪素を並びに炭化チタンをもつて周知の方法で製作し前記の磷酸カルシウム粉末をアルゴンのプラズマにより焼結し、表面に磷酸カルシウム層を設けた。これらの表面は磷酸カルシウム層の割れも + 裂もなく抗折力は炭化珪素を用いたもの 60kg/cm²、炭化チタンを用いたもの 58kg/cm²であつた。

実施例 5

CaCO_3 34g と P_2O_5 14g を混合し 1600℃ に 2 時間焼成して半融状態となし磷酸カルシウムのガラスと結晶質との混合物を生成した。これをトロンメルにて 5μ 以下の粒子が 20% となる細く粉砕したこれをメチルセルロース / 5 を

(10)

加えた水に入れ攪拌して磷酸カルシウムの泥漿とした。別にフオルステライトの粉末を $46 \times 26 \times 30$ mmの大きさに成形し、素焼により多孔質とした後、前記磷酸カルシウムの泥漿に浸漬し乾燥する工程を繰り返すことにより、 $5 \times 10 \times 30$ mmの大きさにした。これを焼成することにより $4 \times 8 \times 24$ mmの大きさに焼結し、中心にフオルステライトの緻密質部と外周に磷酸カルシウムの多孔質層を得た。ここで磷酸カルシウム層が多孔質とみつけたのは CaCO_3 と P_2O_5 の配合に於いてCa/Pの比が約1.7で、その融点は約 1600°C 付近と高いため、フオルステライトの焼結温度では完全に溶融化しないためである。またこの被覆層の厚みは 0.15 mmであるにも拘らず、割断やキ裂がなかつたが、これはフオルステライトと磷酸カルシウムの熱膨張係数が極めて類似しているためと磷酸カルシウム層が多孔質で熱膨張係数の違いによる内部応力を緩和するためである。そしてこの試料は磷酸カルシウム層が厚い点と多孔質であるため

(11)

係数をもち同層の内部応力を緩和し、また一方窒化チタンと磷酸カルシウムとの双方に化学的親和性を持つためであると考えられる。

実施例7

実施例1に用いた磷酸カルシウムの粉末をラバープレスおよび焼成により外径 10 mm、内径 5 mm、長さ 100 mmのパイプに成形し、別に製作した外径 7 mm、内径 5 mm、長さ 100 mmのステンレスチヤールよりなるパイプの外周面にエポキシ樹脂を塗付し前記磷酸カルシウムからなるパイプに嵌合し、密着した。これは磷酸カルシウムの被覆層とステンレスパイプの基体とを持ち生体とのなじみは良く、破壊損傷しない骨格をつた。

以上述べた如く本発明は表面に生体となじみのよい磷酸カルシウムの被覆層と内部に高強度基体をもつことにより極めて有用な生体インプラント部材とその製造方法を提供するものである。

(12)

特開昭54-50194(4)

生体との親和性が極めてよく、強度は $124/\text{mm}^2$ の抗折力を示した。

実施例8

窒化チタンを周知の方法で焼成により $12 \times 22 \times 24$ mmの寸法に焼結し、 α -アルミナの微粉末を懸濁した水に前記焼結体を浸漬することにより 30 mmの厚さにアルミナの被覆層を形成し、真空雰囲気中で 1350°C の温度で焼結した結果 $2.5\mu\text{m}$ のアルミナ被覆が施された。更にその上に実施例1に用いたと同じ磷酸カルシウムの泥漿に浸漬し乾燥した後 1300°C にて焼き付けた。その結果中心に窒化チタンの基体を持ち、その外側に厚さ $2.5\mu\text{m}$ のアルミナの被覆層を持ち、更にその外側に厚さ $4.5\mu\text{m}$ の磷酸カルシウムの被覆層を形成した。これは窒化チタンと磷酸カルシウムとの熱膨張係数が大いに異なり、また化学的親和性が乏しいにも拘らず極めて良好な接合強度を示した。この理由は、窒化チタン基体と磷酸カルシウム被覆層の間に設けたアルミナ層が前記両物質の中間の熱膨張

(13)

昭 58 4 6

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 52 年特許第 115720 号（特開昭 54-50194 号 昭和 54 年 4 月 19 日 発行 公開特許公報 54-502 号掲載）については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 1 (2)

Int. Cl.	識別記号	序内整理番号
A61F 1/00		7033-4C
A61C 3/00		8527-4C
A61K 6/02		6527-4C

明 細 書

1 発明の名称

高強度生体用部材とその製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) 磷酸カルシウム結晶体による表面層と被覆面層におみわれる、該結晶体よりも機械強度が大きい高強度セラミックス材料基体とよりなる高強度生体用部材。
- (2) 前記磷酸カルシウム結晶体の表面層が多孔質層である特許請求の範囲第1項記載の高強度生体用部材。
- (3) 前記高強度セラミックス材料基体が、アルミナ基体、酸化亜鉛基体、フオロスズライト基体である特許請求の範囲第1項または第2項記載の高強度生体用部材。
- (4) 磷酸カルシウムの表面層がガラスの状態で被覆された後、結晶化されたものである特許請求の範囲第1項のいずれかに記載の高強度生体用部材。
- (5) 磷酸カルシウム結晶体よりも強度の大きい

手 続 補 正 書（自稿）

昭和57年9月3日

特許庁長官 菊 野 和 夫 殿

1 事件の表示

昭和52年特許第 115720 号

2 発明の名称

高強度生体用部材とその製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 467-91

名古屋市瑞穂区高辻町1番地1号

(554) 日本特殊陶業株式会社

代表者 小川 孝 夫

(電話<052> 366-0821)

(通電時間08:00-18:00)

4 補正の対象

明細書全文。

5 補正の内容

別紙の通り

高強度セラミックス材料基体の表面に磷酸カルシウムまたは結晶により磷酸カルシウムを生成する材料の粉末を懸濁または溶解した泥漿を、浸漬、塗布、吹き付けのいずれかまたは組合せにより被覆し乾燥し焼成することを特徴とした、表面に磷酸カルシウムの表面層を形成した高強度生体用部材の製造方法。

- (4) 前記磷酸カルシウム泥漿に焼成により焼失する物質を懸濁することを特徴とした特許請求の範囲第1項記載の表面に磷酸カルシウムの表面層を形成した高強度生体用部材の製造方法。

- (7) 磷酸カルシウム結晶体よりも強度の大きい高強度セラミックス材料基体の表面に磷酸カルシウム粉末をブラズマまたは火炎焼射をもつて吹き付けることを特徴とした、表面に磷酸カルシウムの表面層を形成した高強度生体用部材の製造方法。

- (8) 磷酸カルシウム結晶体よりも強度の大きい高強度セラミックス材料基体の表面に磷酸カルシ

58 4. 6

数が高強度材料基体と磷酸カルシウム焼結体との間にある中間層を設け、その表面に磷酸カルシウム表層層を設けた高強度生体用部材、と発明の要旨を説明

本発明は歯科用骨内インプラントあるいは整形外科用骨内インプラントに用いる為害性がなく、高強度の生体用部材に関する。

従来このような生体用部材にはステンレス鋼等の耐食性金属材料あるいはセラミックス材料が使用されていたが、前者耐食性金属材料は長期間の使用によつてクロム、コバルト等の有害な重金属が体内に蓄積されるので、後者セラミックス材料が注目されるようになった。

このセラミックス材料としては、当初高アルミナ焼結あるいはサファイア等の高い機械的強度を有するアルミナセラミックスが使用されていたが、該アルミナセラミックスは高い機械的強度を有する反面、生体の筋肉、骨材とのなじみが悪いので骨材と成分が近似する磷酸カルシウム系ガラスが注目されるようになった。

有の為害性のない磷酸カルシウム系ガラスを表面層として、該磷酸カルシウム系ガラスよりも機械的強度の高いアルミナセラミックス、窒化セラミックス等の高強度セラミックス材料からなる基体上に被覆することによつて生体となじみがよく、為害性がなく、かつ満足すべき機械的強度を具えた高強度生体用部材に関するものである。

ここに述べる磷酸カルシウム系ガラスは、磷酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を初め、 Ca/P の原子比が $0.9 \sim 1.7$ の付近のカルシウム磷酸塩やアパタイトを主成分とし、要すれば少量の強化剤を含むガラス質あるいは結晶化したガラスであつて磷酸カルシウム系ガラスとしての基本的特性を具えたものであればよく、これらは基体のセラミックス材料と化学的親和性が高いため接着力が安定して強い。一方、セラミックス材料は機械的強度が大きく、しかも磷酸カルシウムの被覆層を形成する温度に対しても安定な材質から選ばれるが、アルミナセラミックス、ジルコニヤ酸、窒化珪素、炭化珪素、窒化タタン、窒化タタン等

磷酸カルシウム系ガラス材料については、特開昭 51-73019 号公報において「カルシウムとリンの原子比 Ca/P を 1.7 以下とし、かつリン酸を P_2O_5 として 1.0 重量% 以上含有する組成物を焼結することによつてガラスとし、その焼結処理によつて得られる結晶化度から 100% 結晶化物までの種々の結晶化度を有する磷酸カルシウム系結晶化ガラス材料。」が開示され、また特開昭 52-64199 号公報において「アパタイト焼結体による人工骨および人工歯根とそれらの製造法」として $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{OH}$ の 95%~99% と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が 0.5%~5.0% よりなり、さらに必要に応じて MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 のうちから選ばれた 1 種もしくは 2 種以上が 0.1%~4% 添加されて焼結されたアパタイト焼結体が開示されているが、いずれも強度が不足で骨や歯に大きな応力や衝撃がかかると折損するおそれがあった。

本発明はこれを改良するためになされたもので、生体に対してなじみがよく、セラミックス特

性が好ましく利用できるなど加熱によつて磷酸カルシウムを生成する材料を原料としてよく混合し、半溶融となる温度に焼成することによりセルペンとし、これを粉砕して磷酸カルシウムの粉末を得る。この中には結晶質磷酸カルシウムおよび/またはガラスが存在している。これを周知のバインダーを加えた水に懸濁して泥漿となし、前記高強度セラミックス材料基体の所望の形状よりも僅かに小さく仕上げられた高強度セラミックス材料基体を使い、乾燥後磷酸カルシウムの焼成する温度に焼成することにより表面に $0.1 \mu\text{m}$ 前後の磷酸カルシウムの被覆を設けることができる。また、磷酸カルシウムセルペンに焼成中蒸発または焼失する有機物粉末を導入すれば多孔質となる。この表面層が多孔質であることは基体との熱膨張係数の差による内部応力を緩和し、またインプラント材料として生体とのなじみを改善する効果を有する。別の製法の 1 つは上記磷酸カルシウム粉末をプラズマまたは真空アセチレン炎等を用い焼結により、上記

11. 2

58 4 6

高強度セラミックス材料基体の表面に被覆するとともに、この場合、被覆層を多孔質にすることは、高強度セラミックス材料基体と熔射ノズルの距離を調節することにより自由に調節することができる。

さらに別の方法の1つは高強度材料原料粉末と磷酸カルシウム粉末につき、その微細度および媒液剤を調整することにより、その両粉末の焼成収縮率を等しくし、プレスまたは真空焼込等適宜選んだ成形方法により、中心に高強度セラミックス材料基体外周に磷酸カルシウム材料を配置する如く成形し焼成してもよい。この場合粉末の粒度と媒液剤を調整することにより、外周の磷酸カルシウム層が多孔質となる如く設計すれば、生体とのなじみはさらに向上されるがこの理由は表面が多孔質であると筋肉との接触面積を増し、表面の気孔を通して血管や筋肉がよく通まり込むためである。それと同時に高強度セラミックス材料基体との熱膨張係数の差による内部応力も緩和される。

た。次にアルミナ磁器、マグネシヤ磁器およびフオルスナイト磁器でそれぞれ製作した $8 \times 8 \times 2.5$ mmの寸法の高強度セラミックス材料基体を前記磷酸カルシウムの泥漿に浸漬し乾燥し大気中で700℃に焼成して表面に厚さ $4/100$ の磷酸カルシウムを被覆した高強度生体用部材を製作し、同じ磷酸カルシウムの泥漿を用いて一体に焼込成形して大気中700℃で焼成して得た $8 \times 8 \times 2.5$ mmの比較品について抗折力を測定した結果、従来比較品は 84 kg/cm²にて折壊したのに対して前者の本発明品はアルミナ磁器、マグネシヤ磁器、フオルスナイト磁器がそれぞれ 254 kg/cm²、 114 kg/cm²、 144 kg/cm²で破壊に高い値を示し、被覆層のはくり、きれつちも起らなかった。

実施例2

実施例1に用いた磷酸カルシウム泥漿にその固形分（磷酸カルシウム分）の1/5重量多に相当する平均粒径 2μ の炭素粉末を添加、混合した後、その他の条件は実施例1と全く同様として、アルミナセラミックスからなる高強度セラミ

ックス材料基体との熱膨張係数が異なる場合、熱膨張係数が中間である別の層を設けることにより、内部応力を緩和することもある。

また、磷酸カルシウム粉末はセルペンとして用いてもよいし、その原料粉末を未焼成の状態で用いてもよく、また磷酸カルシウムの表面層はガラス質でも結晶質でもよく、焼成後ガラス質を結晶化するための熱処理を行なつてもよい。以下本発明の一例を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれに拘ることなく他のセラミックス材料にも適用できるものである。

実施例1

CaCO_3 20%と P_2O_5 14%を混合し1300℃に2時間焼成をして半融状態とし磷酸カルシウムのガラスと結晶の混合物を生成した。この場合のCa/Pの原子比は約1である。これをトロンメルにて 2μ 以下の粒子が90%となる如く粉砕した。これをメチルセルローズ/4を懸濁した水に入れ攪拌して磷酸カルシウムの泥漿とし

セラミックス材料基体の表面に多孔質の表面層を有する磷酸カルシウム焼結体からなる厚さ $4/100$ mmの被覆層を形成した高強度生体部材を得た。

この部材の磷酸カルシウムからなる表面層は実施例1の微細度と異なり、出発原料として添加した炭素粉末が焼成時において酸化して酸化炭素となつて消失し、該炭素のガス化、膨張によつて生じた $20 \sim 300\mu$ の大きな気孔を表面層に無数に含む多孔質で、その気孔率は90%であつた。この多孔質化は高強度セラミックス材料基体と表面層との間の熱膨張係数の違いによる内部応力を緩和して焼成時における割壊、や裂の発生を防ぐので基体の材質を選択する幅を拡張、また一方、表面積の増加と凹凸化により血管や筋肉のきつわりをよくして弾力性を向上する。なお、表面層そのものの硬さは低下して実施例1と同様の抗折力試験によつて 254 kg/cm²の荷重によつて表面のノツテと接触する部分に粉化がみられたが、このようを硬質ノツテによる摩擦は生体においては起り得ないことであり

58 4. 6

磷酸カルシウム単体の抗折力よりも高い値である。

実施例 3

実施例 1 で用いた磷酸カルシウム粉末を同じく実施例 1 で使用した高強度セラミック材料基体に酸素・アセチレン炎により火炎焼結を行ない、表面に厚さ 0.2mm の磷酸カルシウム層を設けた高強度生体用材料は急熱急冷にも拘らず表面層に割れ、や裂もなくこれらの抗折力も実施例 1 とほぼ同等の抗折力を示し、本発明品は全体を磷酸カルシウムにて製作した比較品に比し大きな機械的強度を示した。

実施例 4

実施例 1 で用いた高強度セラミック材料基体と同じ形状に窒化珪素ならびに炭化チタンをもつて周知の方法で製作し、前記の磷酸カルシウム粉末をアルゴンのプラズマにより焼結し、表面に磷酸カルシウム層を設けた。これらの表面は磷酸カルシウム層の割れ、や裂もなく抗折力は窒化珪素を用いたもの $40\text{kg}/\text{cm}^2$ 、炭化チタン

を用いたもの $58\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。

実施例 5

CaCO_3 3kg と P_2O_5 1kg を混合し 1600°C に 2 時間焼成して半融状態となし磷酸カルシウムのガラスと結晶質との混合物を生成した。これをトロンメルにて 5μ 以下の粒子が 20 多となる如く粉砕したこれをメチルセルローズ / 糖を加えた水に入れ攪拌して磷酸カルシウムの泥漿とした。別にフオルスナイトの平均粒径 5μ 粉末を $6.6 \times 2.6 \times 30\text{mm}$ の大きさに成形し、牽縮により多孔質とした後、前記磷酸カルシウムの泥漿に浸漬し乾燥する工程を繰り返すことにより、 $5 \times 10 \times 30\text{mm}$ の大きさとした。これを焼成することにより $8 \times 8 \times 3\text{mm}$ の大きさに焼結し、中心にフオルスナイトの緻密質磁器と外周に磷酸カルシウムの多孔質層を構えた。ここで磷酸カルシウム層が多孔質となつたのは CaCO_3 と P_2O_5 の配合に於いて Ca/P の比が約 1.7 で、その融点は約 1600°C 付近と高いため、フオルスナイトの焼結温度では完全に緻密化しない

ためである。またこの被覆層の厚みは 0.1mm であるにも拘らず、割れやや裂がなかつたが、これはフオルスナイトと磷酸カルシウムの熱膨張係数が極めて類似しているためと磷酸カルシウム層が多孔質で熱膨張係数の違いによる内部応力を緩和するためである。そしてこの材料は磷酸カルシウム層が厚い点と多孔質であるため生体との親和性が極めてよく、強度は $12\text{kg}/\text{cm}^2$ の抗折力を示した。

実施例 6

窒化チタンを周知の方法で焼成により $5.7 \times 2.7 \times 24.7\text{mm}$ の寸法に焼結し、 α -アルミナの微粉末を懸濁した水に前記焼結体を浸漬することにより 30μ の厚さにアルミナの被覆層を形成し、還元雰囲気中で 1550°C の温度で焼結した結果 2.5mm のアルミナ被覆が施された。さらにその上に実施例 1 に用いたと同じ磷酸カルシウムの泥漿に浸漬し乾燥した後、 1300°C にて焼き付けた。その結果、中心に窒化チタンの基体を持ち、その外側に厚さ 2.5mm のアルミナ

の被覆層を持ち、さらにその外側に厚さ 2.5mm の磷酸カルシウムの被覆層を形成した。これは窒化チタンと磷酸カルシウムとの熱膨張係数が異なるにも拘らず極めて良好な接着強度を示した。この理由は、窒化チタン基体と磷酸カルシウム被覆層の間に設けたアルミナ層が前記両物質の中間の熱膨張係数をもち両層の内部応力を緩和し、また一方、窒化チタンと磷酸カルシウムとの双方に化学的親和性を持つためであると考えられる。

以上のとおり、本発明は高強度セラミック材料からなる基体の表面に生体となじみがよく、また為害性のない磷酸カルシウムの焼結体の被覆層を形成するものであるから、充分の機械的強度と共に健康上の安全性を保持し、しかも生体の血管、筋肉のまつわりを改善する等、極めて優れた生体用材料とその製造方法を提供するのである。

なお、前記の各実施例は磷酸カルシウムの焼結体の出発原料として炭酸カルシウムと磷酸を

(32) 4

第 58 4. 6

用いたが、前述のとおり二水素磷酸カルシウム等焼成によつて磷酸カルシウムを生成する材料を使用することができるが、いずれの場合においても磷酸カルシウムの焼結体は次に述べる高強度セラミック材料基体との焼成時における膨張差の影響を避けるため 0.2mm 程度以下、特に $0.05\sim 0.15\text{mm}$ 程度が好ましい。また、高強度セラミック材料基体もアルミナや窒化珪素に限らず、ジルコニヤ等他のセラミック材料でもよくさらには基体の表面をサンドブラスト等周知の手技によつて凹凸を設けることによつて表面層との接着強度を高めることができる。

特許出願人 日本特殊陶業株式会社

代表者 小 川 修 次



(38) 5